

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09134878
PUBLICATION DATE : 20-05-97

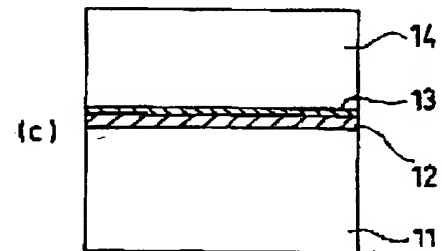
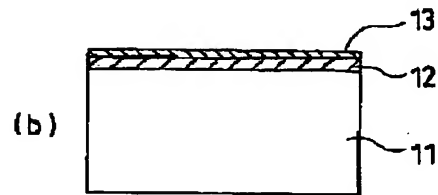
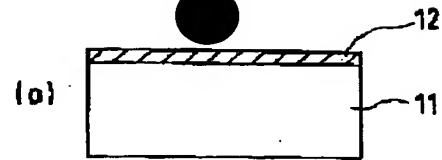
APPLICATION DATE : 10-11-95
APPLICATION NUMBER : 07292320

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRON CORP;

INVENTOR : KUME MASAHIRO;

INT.CL. : H01L 21/203 C30B 29/38 H01L 21/205
H01L 33/00 H01S 3/18

TITLE : MANUFACTURE OF GALLIUM NITRIDE
COMPOUND SEMICONDUCTOR



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which a high-quality GaN compound semiconductor crystal having a low dislocation density can be grown.

SOLUTION: A Ga thin film 12 having a thickness of about 50nm or thinner is formed on a silicon substrate 11 by a molecular beam growing method. Then a nitride layer 13 is formed on the film 12 by using the metal organic chemical vapor deposition(MOCVD) method and a GaN crystal is grown on the layer 13 by using the MOCVD method. Since the lattice defect caused by lattice unmatching, the thermal strain caused by the difference in coefficient of thermal expansion, and the surface energy are relieved by the function of the liquid Ga thin film 12, the GaN crystal is grown in two-dimensional directions and a GaN crystal having such a low dislocation density as about 10^5cm^{-2} is obtained. It is also possible to directly grow a compound semiconductor crystal of a gallium nitride, such as GaN, etc., on the Ga thin film without forming the nitride layer 13.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-134878

(43)公開日 平成9年(1997)5月20日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/203			H 0 1 L 21/203	M
C 3 0 B 29/38			C 3 0 B 29/38	D
H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
33/00			33/00	C
H 0 1 S 3/18			H 0 1 S 3/18	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)				

(21)出願番号 特願平7-292320

(22)出願日 平成7年(1995)11月10日

(71)出願人 000005843

松下電子工業株式会社
大阪府高槻市幸町1番1号

(72)発明者 今藤 修

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業
株式会社内

(72)発明者 橋本 忠朗

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業
株式会社内

(72)発明者 桑 雅博

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業
株式会社内

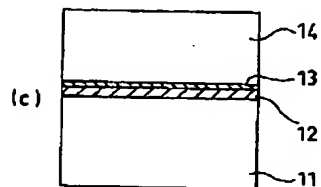
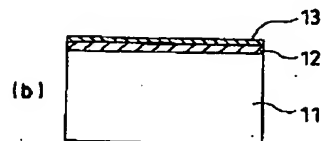
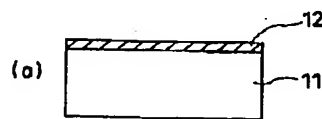
(74)代理人 弁理士 前田 弘 (外2名)

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 転位密度の少ない良質のGa₂N系化合物半導体の結晶を成長させる方法を提供する。

【解決手段】 シリコン基板11の上に、MBE法により、厚みが50nm以下のGa薄膜12を形成する。その後、MOCVD法によりGa薄膜12の上に窒化層13を形成し、さらに、MOCVD法により窒化層13の上にGa₂N結晶を成長させる。液状のGa薄膜12のバッファ層としての機能により、格子不整による格子欠陥と、熱膨張係数の相違による熱歪みが緩和され、界面エネルギーも低減されるので、2次元成長が実現する。そして、 10^5 cm^{-2} 程度の小さな転位密度を有するGa₂N結晶が得られる。窒化層13を設けずに直接Ga薄膜上にGa₂N等の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させてもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にGa薄膜を形成する工程と、上記Ga薄膜上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程とを備えていることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記Ga薄膜を形成する工程では、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法及び分子線成長法のうちのいずれかを用いることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記Ga薄膜を形成する工程では、基板上にGa液を滴下した後、基板をスピンすることにより基板上にGa薄膜を形成することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程では、反応容器内に、Gaを含む第1の原料と少なくとも分子式 $R-N_3$ （Rは有機基）で表されR-基が飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基及び芳香族基のうちのいずれか1つで構成されるアゾ化合物を含む第2の原料とを供給し、上記基板上で上記第1及び第2の原料を分解させて、上記基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程では、反応容器内に、Gaを含む第1の原料と少なくとも分子式 $C_6Q_nH_{5-n}NH_2$ （Qは有機基、nは0以上5以下の整数）で表される芳香族アミンを含む第2の原料とを供給し、上記基板上で上記第1及び第2の原料を分解させて、上記基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記Ga薄膜を形成する工程の後に、上記Ga薄膜の表面に窒化層を形成する工程をさらに備え、上記窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程では、上記窒化層の上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項7】 請求項7記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記Ga薄膜を形成する工程では、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法及び分子線成長法のうちのいずれかを用

いることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記窒化層を形成する工程では、反応容器内に、少なくとも分子式 $R-N_3$ （Rは有機基）で表されR-基が飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基、芳香族基等で構成されるアゾ化合物を含む原料を供給し、上記基板上で上記原料を分解させて、上記基板上に窒化層を形成することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項9】 請求項6記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記窒化層を形成する工程では、反応容器内に、少なくとも分子式 $C_6Q_nH_{5-n}NH_2$ （Qは有機基、nは0以上5以下の整数）で表される芳香族アミンを含む原料を供給し、上記基板上で上記原料を分解させて、上記基板上に窒化層を形成することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項10】 請求項6記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記窒化層上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程では、反応容器内に、Gaを含む第1の原料と少なくとも分子式 $R-N_3$ （Rは有機基）で表されR-基が飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基及び芳香族基のうちのいずれか1つで構成されるアゾ化合物を含む第2の原料とを供給し、上記基板上で上記第1及び第2の原料を分解させて、上記窒化層上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項11】 請求項6記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記窒化層上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程では、反応容器内に、Gaを含む第1の原料と少なくとも分子式 $C_6Q_nH_{5-n}NH_2$ （Qは有機基、nは0以上5以下の整数）で表される芳香族アミンを含む第2の原料とを供給し、上記基板上で上記第1及び第2の原料を分解させて、上記窒化層上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項12】 請求項4、5、10又は11記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、上記窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程を、上記Gaを含む第1の原料の種類を変えて複数回かつほぼ同じ基板温度の下で行うことを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、青色発光ダイオードや青色半導体レーザへの応用が期待される窒化ガリウム系化合物半導体薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、Ga₂N（窒化ガリウム）は、伝導帯の最小点と価電子帯の最大点とが互いに近い波数位置にある直接遷移型の化合物半導体であり、かつ約3.4 eVの広いエネルギーギャップを持っているために、青色から紫外領域にわたる光を発する発光素子として有望な材料である。

【0003】かかるGa₂N系化合物半導体単結晶の製造には、一般的に有機金属気相蒸着法（以下、MOCVD法という）が用いられている。すなわち、サファイア基板上にガリウムを含むガスと窒素を含むガスを供給してこれらのガスを熱分解させることにより、サファイア基板上にGa₂N系化合物半導体の膜状の結晶を成長させている。

【0004】ところで、サファイアとGa₂N系化合物半導体との間には、11～23%の格子不整合および 2×10^{-6} （/deg.）の熱膨張係数差が存在し、このために生じる積層欠陥或いは熱歪みがGa₂N系化合物半導体結晶の結晶性・電気的光学的特性向上の妨げになっている。また、サファイアとGa₂N系化合物半導体結晶との間の物性の相違により生じる界面エネルギーにより、サファイア基板上に直接Ga₂N系化合物半導体を成長させた場合、大きな凹凸が生じるいわゆる三次元成長を起こしてしまい、成長面の平坦化が困難である。なお、サファイア以外の基板を用いた場合にも、同様もしくはそれ以上の不具合が生じる。

【0005】そこで、このような格子不整合の大きなヘテロエピタキシーでは、基板と成長層の間にバッファ層を設け成長層の結晶性向上を図ることが効果的であることが知られている。例えば特開昭63-188938号公報に記載されているAlNバッファ層の利用、或いは、特願平3-89840号に記載されているAlGa₂Nバッファ層を利用することにより、格子不整合と熱歪みが効果的に緩和され、成長層の三次元成長を抑制し、結晶性の向上をある程度実現している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、AlN或いはAlGa₂Nバッファ層を利用し、例えば、Ga₂N/AlGa₂N/InGa₂N/AlGa₂N/Ga₂Nといった様なヘテロ構造を作成した場合においても転位密度は 10^8 cm⁻²以上存在することが確認されている。したがって、これだけ大きな転位密度が存在する状態で半導体レーザを作成した場合、発光ダイオードに比べて電流密度が大幅に増大するため、GaAlAs系半導体レーザと同等の信頼性を確保することは大変困難であることが予想される。

【0007】本発明は斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、バッファ層を改善することにより、格子不整合の大きなヘテロエピタキシーにおいても、転位密度の少ないGa₂N系化合物半導体結晶の製造方法を

提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明が講じた手段は、バッファ層として窒化ガリウム系化合物半導体との間の界面エネルギーが小さく融点の低いGa薄膜あるいはこのGa薄膜の表面に窒化層を形成したものを使用することにある。

【0009】具体的に、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法は、請求項1に記載されるように、基板上にGa薄膜を形成する工程と、上記Ga薄膜上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程とを備えている。

【0010】この方法により、Gaは融点が29.8℃と低くまた液体で存在する温度範囲が広いので、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長温度で蒸発することはない。そのため、Ga薄膜上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させた場合、Ga薄膜表面には非常に堅い窒化ガリウム系結晶が形成されても、基板との間には液体のGaが存在するために、格子不整合が緩和され転位の発生を抑制するだけでなく、基板と成長層の間の熱膨張係数の違いによる熱歪みも抑制される。

【0011】上記Ga薄膜を形成する工程は、請求項2に記載されるように、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法及び分子線成長法のうちのいずれかを用いることができ、また、請求項3に記載されるように、基板上にGa液を滴下した後、基板をスピンすることにより基板上にGa薄膜を形成することができる。

【0012】請求項4に記載されるように、請求項1、2又は3の製造方法において、上記窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程では、反応容器内に、Gaを含む第1の原料と少なくとも分子式R-N₃（Rは有機基）で表されR-基が飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基及び芳香族基のうちのいずれか1つで構成されるアゾ化合物を含む第2の原料とを供給し、上記基板上で上記第1及び第2の原料を分解させて、上記基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることができる。

【0013】また、請求項5に記載されるように、請求項1の製造方法において、上記窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程では、反応容器内に、Gaを含む第1の原料と少なくとも分子式C₆-Q_n-H_{5-n}-N₂（Qは有機基、nは0以上5以下の整数）で表される芳香族アミンを含む第2の原料とを供給し、上記基板上で上記第1及び第2の原料を分解させて、上記基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることができる。

【0014】請求項4又は5の方法により、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長において広く使用されているNH₃とは異なり、R-N₃で表されるアゾ化合物を用いるとN原子の周りの電子が局在化するため、R-Nの結合を切断するのに必要な熱エネルギーを低減でき、

低温下での窒化ガリウム系化合物半導体の結晶の成長が可能となる。さらに、電子が局在化しているため、低温で完全に分解しない状態で基板表面に原料が供給された場合においても、基板表面原子と $R-N_3$ のN原子との間で電子の供与・吸引により $R-N$ の結合を切断し結晶中に効果的にN原子を取り込むことが可能となる。したがって、基板上に成長する結晶内へのN原子の取り込み効率が向上する。また、アニリンに代表される芳香族アミンの NH_2 基のN原子においても前述と同様の作用が得られる。

【0015】また、請求項6に記載されるように、請求項1の製造方法において、上記Ga薄膜を形成する工程の後に、上記Ga薄膜の表面に窒化層を形成する工程をさらに設け、上記窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程では、上記窒化層の上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させることができる。

【0016】この方法により、Ga薄膜の表面に形成された窒化層の上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶が成長するので、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶の表面がより平坦になり、かつ結晶性もさらに向上する。

【0017】請求項7に記載されるように、請求項6の製造方法において、上記Ga薄膜を形成する工程では、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法及び分子線成長法のうちのいずれかを用いることができる。

【0018】請求項8に記載されるように、請求項6の製造方法において、上記窒化層を形成する工程では、反応容器内に、少なくとも分子式 $R-N_3$ （Rは有機基）で表されR-基が飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基及び芳香族基のうちのいずれか1つで構成されるアゾ化合物を含む原料を供給し、上記基板上で上記原料を分解させて、上記基板上に窒化層を形成することができる。

【0019】請求項9に記載されるように、請求項6の製造方法において、上記窒化層を形成する工程では、反応容器内に、少なくとも分子式 $C_6 Q_n H_{5-n} NH_2$ （Qは有機基、nは0以上5以下の整数）で表される芳香族アミンを含む原料を供給し、上記基板上で上記原料を分解させて、上記基板上に窒化層を形成することができる。

【0020】請求項8、9の方法により、窒化層の形成に際し、請求項4、5の作用と同様の作用がそれぞれ得られる。

【0021】請求項10に記載されるように、請求項6の製造方法において、上記窒化層上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程では、反応容器内に、Gaを含む第1の原料と少なくとも分子式 $R-N_3$ （Rは有機基）で表されR-基が飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基、芳香族基で構成されるアゾ化合物を含む第2の原料とを供給し、上記基板上で上記第1及び第2の原料を分解させて、上記窒化層上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることができる。

【0022】請求項11に記載されるように、請求項6の製造方法において、上記窒化層上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程では、反応容器内に、Gaを含む第1の原料と少なくとも分子式 $C_6 Q_n H_{5-n} NH_2$ （Qは有機基、nは0以上5以下の整数）で表される芳香族アミンを含む第2の原料とを供給し、上記基板上で上記第1及び第2の原料を分解させて、上記窒化層上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることができる。

【0023】請求項10、11の方法により、窒化層上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体に対し、上述のような請求項4、5と同様の作用がそれぞれ得られることになる。

【0024】請求項12に記載されるように、請求項4、5、10又は11の製造方法において、上記窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる工程を、上記Gaを含む第1の原料の種類を変えて複数回かつほぼ同じ基板温度の下で行う方法である。

【0025】この方法により、例えば、 $GaN/AlGaInN/InGaN/AlGaInN/GaN$ のようなヘテロ構造の成膜において、全ての成長層を同一温度で成長させることができる。したがって、プロセスを中断することなくヘテロ構造を有する窒化物系化合物半導体膜を形成でき、光学特性等の良好なデバイスの製造が可能となる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態について、図1～4を参照しながら説明する。

【0027】図1は、本発明の一実施形態に係るアンドープGaN結晶の製造工程を示す断面図である。

【0028】まず、図1(a)に示すように、分子線成長法（以下、MBE法という）を用いて、シリコン基板11上にバッファ層となるGa薄膜12を形成する。本実施形態では、Ga薄膜12の厚みは、50nm以下である。なお、Ga薄膜の厚みは、バッファ層としての機能を発揮できる限り薄いほうが好ましい。

【0029】図2は、本実施形態の上記図1(a)に示す工程で用いたMBE成長装置の構成を概略的に示す断面図である。同図に示すように、成長室21はゲートバルブ22を介して排気系（図示せず）に接続されており、室内を高真空状態に維持可能に構成されている。また、成長室21内のサセプタ25の上に基板ホルダー24が配設され、基板ホルダー24上にシリコン基板11が設置されている。成長室21のシリコン基板11に対向する部位である2箇所には、シリコン基板11に対して所定の角度から分子線を放射する分子線セル26が設けられている。分子線セル26の前面にはシャッター27が配設されており、シリコン基板11への分子線の放射と遮断とを制御可能に構成されている。分子線エピタキシーを行う際には、成長室21内を 10^{-10} Torr

程度の高真空にした後、サセプタ25を加熱することで、シリコン基板11を所望の温度まで昇温する。その後、分子線セル26からGaの分子線をシリコン基板11に照射し、シリコン基板11上にGa薄膜を形成する。

【0030】次に、図1(b)に示すように、Ga薄膜12の表面に、分子式 $R-N_3$ であらわれ、R-基が飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基、芳香族基等で構成されるアゾ化合物を基板上に供給し熱処理する。或いは、アニリンに代表される芳香族アミンを基板上に供給し熱処理することにより、Ga薄膜12上に窒化層13を形成する。

【0031】そして、図1(c)に示すように、この窒化層13上にGaN結晶14をエピタキシャル成長させる。本実施形態においては、窒化層13の形成、及びGaN結晶14のエピタキシャル成長には、有機金属気相蒸着法(MOCVD法)を用いた。

【0032】図3は、上記図1(b)及び(c)に示す工程で使用されるMOCVD装置の主要部を概略的に示す断面図であり、ガス系統部及び反応部を示すものである。図1に示すように、真空ポンプと接続された反応炉1は、数10mTorrから大気圧雰囲気下までにおける結晶成長が可能に構成されている。反応炉1内には、シリコン基板11を保持するためのサセプタ3が配設されており、サセプタ3はヒータ4によって加熱されるように構成されている。そして、反応炉1の原料ガス導入部5は、反応炉1内で層流が得られるように設計されている。原料ガスの供給ラインには、Gaを含む第1の原料であるトリメチルガリウムガス6と、分子式が $R-N_3$ で表されるアゾ化合物を含む第2の原料であるメチルアジドガス7とが準備されており、キャリアガスである H_2 ガスによってバブリングすることにより気化し、マスフローコントローラ(図示せず)により流量制御されて、反応炉1内に供給される。

【0033】なお、本実施形態では、基板に対し反応ガスが平行に流れる横型の反応炉を取り上げたが、基板に対し反応ガスが垂直に流れる縦型の反応炉においても層流が得られる設計になっていれば問題はない。

【0034】また、キャリアガスとして、本実施形態では H_2 ガスを使用したが、 N_2 ガスやArガスなどの不活性ガスを使用しても問題はない。さらに、原料供給ラインとして、ドーパントラインや3元或いは4元混晶の成長の場合には、金属化合物原料ラインが追加されるが、本実施形態ではアンドープのGaN単結晶の成長を取り上げるため、ここでは省略する。

【0035】実際のGaN単結晶の成長は以下の手順で行う。Ga薄膜が形成されたシリコン基板11をサセプタ3にセットし、ガス導入部5から H_2 ガスを10slmの流量で供給しながら基板温度を700℃に加熱した後、ガス導入部5から、流量が590 $\mu\text{mol}/\text{min}$

n.のメチルアジドガスと、流量が10slmの H_2 ガスを10分間供給する。これにより、シリコン基板11上のGa薄膜12の表面に窒化層13が形成される。メチルアジドガスは、500℃でメチル基、 N_2 及びNラジカルに完全に分解するため、基板温度が700℃で十分基板の表面窒化が可能となり、連続的に次の工程に進むことが可能となる。

【0036】次に、基板温度を700℃と一定にしたままで、ガス導入部5から流量が49 $\mu\text{mol}/\text{min}$ のトリメチルガリウムガスと、流量が1190 $\mu\text{mol}/\text{min}$ のメチルアジドガスと、流量が10slmの H_2 ガス(キャリアガス)とを供給して、シリコン基板11上の窒化層13の上にGaN結晶14を成長させる。成長速度は、0.5 $\mu\text{m}/\text{hrs}$ であった。

【0037】得られたGaN単結晶は高抵抗化しており不純物ドーパによる伝導性制御を可能とする。また、表面モルフォロジーも良好であり、界面エネルギーの影響を受けることなく2次元成長が行われ、成長層が平坦化されている。また、GaN成長層の転位密度は $10^5/\text{cm}^2$ 以下であり、GaN成長層の高品質化が図られている。

【0038】図4は、従来のMOCVD法によるGaN結晶と、本実施形態の製造工程によって得られたGaN単結晶との77Kでのフォトルミネッセンス強度スペクトルを比較する図であって、縦軸は標準サンプルの強度を1とする任意単位(a. u.)で表示されている。図中の破線は従来のMOCVD法によるGaN結晶のフォトルミネッセンス強度スペクトルを示し、図中の実線は本実施形態の方法によるGaN結晶のフォトルミネッセンス強度スペクトルを示す。同図に示されるように、従来のMOCVD法によるGaN結晶では、バンド端発光による360nm近傍のピーク値が小さく、しかも500~600nm付近に深い準位からのブロードなピークが存在している。したがって、良好な発光素子が得られない。それに対し、本実施形態の方法によるGaN結晶では、360nm近傍に非常に鋭いバンド端発光によるピークが得られている。そして、500nm~600nmに見られる深い準位からのブロードなピークは観測されていない。これより、窒素を含む原料としてメチルアジドを用いることにより、700℃という低温下での結晶成長により、青色発光素子として使用できる良質なGaN結晶が得られることがわかる。

【0039】(他の実施形態)上記実施形態で説明した窒化ガリウム系化合物の結晶を成長させる工程と同様の工程を、第1の原料ガスの種類を変えて連続的に行うことで、GaN/InGaN/GaN、GaN/AlGaN/InGaN/AlGaN/GaNといったようなInを含む3元或いは4元混晶のヘテロ構造を成長中断無しに同一温度で成長させることが可能となる。これにより、青色から紫外に至るまでの発光デバイスを実現する

ことができる。

【0040】本発明によって製造可能な窒化ガリウム系化合物半導体としては、上記実施形態におけるGaNの他、AlGaN、InGaN等がある。

【0041】上記実施形態では、基板としてシリコン基板を用いたが、サファイア、MgO、スピネル、ZnOなどの酸化物や、半導体等、他の材料で構成される基板を使用しても構わない。

【0042】また、Ga薄膜を形成する工程では、上記実施形態におけるMBE成長法の他に、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法を用いてもよい、さらに、Ga液を基板上に塗布して基板をスピンさせることによって薄膜を形成する方法を含む液相エピタキシャル成長法等を用いてもよい。

【0043】なお、GaN結晶を成長させる工程で使用する第2の原料として、上記実施形態ではメチルアジドを取り上げたが、R-N3で表されるアゾ化合物を用いた場合も同様の効果が得られる。特に、化学式R-N3で表されるアゾ化合物としては、R-基をメチル基以外のアルキル基、不飽和脂肪族基であるアルキニル基やアルケニル基、あるいは芳香族基としたものがある。特にR-基の炭素数が4以下であれば700℃での表面窒化、GaN単結晶の成長が可能となる。また、分子式がC6QnH5-nNH2（Qは有機基、nは0以上5以下の整数）で表されるアニリンに代表される芳香族アミンを使用しても同様の効果が得られる。

【0044】上記実施形態における窒化層13の形成は省略することができ、Ga薄膜12の上に直接GaN結晶14を成長させてもよい。

【0045】上記実施形態においては、表面窒化及びGaN結晶の成長には、MOCVD法を使用したか、MBE法（ガスソースMBE、MOMBEも含む）、クロライドVPE、CBE法を利用しても問題はない。

【0046】また、本実施形態ではGaN単結晶の成長前に、Ga薄膜の上にGaNやAlNなどのバッファ層を挿入していないが、良質なGaN単結晶を再現よく成長させるためにバッファ層を挿入してもよい。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1～3の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法によれば、基板上にGa薄膜を形成した後、或いはGa薄膜の表面に窒化層を形成した後、窒化ガリウム系化合物半導体を結晶成長させるようにしたので、格子不整合の大きなヘテロエ

ピタキシーにおいても転位密度の少ない良質なGaN系化合物半導体結晶を作成することができ、2次元成長による成長層の平坦化が実現される。

【0048】請求項4又は5によれば、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させるための窒素源として、分子式がR-N3で表されるアゾ化合物或いは芳香族アミンを用いるようにしたので、低温状態での結晶成長が可能とし、良質なGaN系化合物半導体を作成することが可能となる。

【0049】請求項6～11によれば、基板上にGa薄膜を形成した後、或いはGa薄膜の表面に窒化層を形成した後、窒化ガリウム系化合物半導体を結晶成長させるようにしたので、上記請求項1、4、5の効果をより顕著に発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係るGaN結晶の製造工程を示す断面図である。

【図2】本発明の一実施形態で使用したMBE成長装置の構成を概略的に示す断面図である。

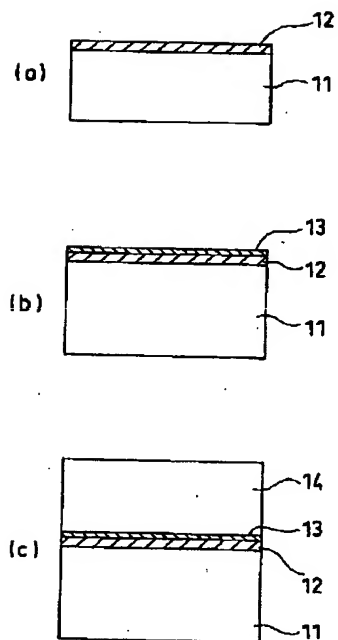
【図3】本発明の一実施形態で使用したMOCVD装置の構成を概略的に示す断面図である。

【図4】本発明の一実施形態と従来のMOCVD法とにより得られたGaN単結晶のフォトルミネッセンス強度スペクトルを示す図である。

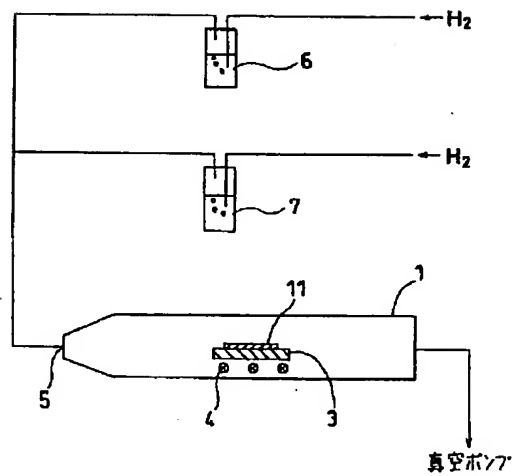
【符号の説明】

- 1 反応炉
- 2 基板
- 3 サセプタ
- 4 ヒータ
- 5 ガス導入部
- 6 トリメチルガリウムガス
- 7 メチルアジドガス
- 11 シリコン基板
- 12 Ga薄膜
- 13 窒化層
- 14 GaN結晶
- 21 成長室
- 22 ゲートバルブ
- 24 基板ホルダー
- 25 サセプタ
- 26 分子線セル
- 27 シャッター

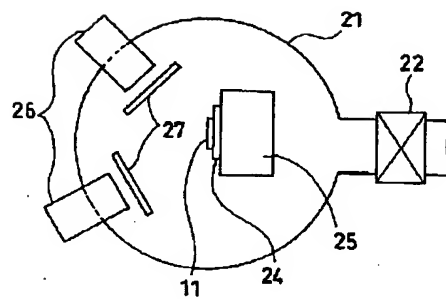
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

